

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT application of)
Kenji OKAMOTO et al.)
Serial No.09/894,906)
Filed: 6/29/01)
For: EXHAUST GAS PURIFICATION)
CATALYST AND EXHAUST GAS)
PURIFICATION SYSTEM)

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents

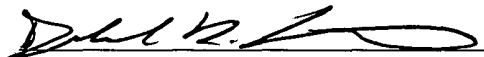
Washington, D.C. 20231

Sir:

At the time of filing the above-referenced application, a right of priority under 35 USC 119 was claimed in view of Application No. 2000-196220, filed 6/29/00 in Japan and Application No. 2001-145823, filed 5/16/01 in Japan.

Submitted herewith is the certified copy of the priority document to perfect the claim for priority.

Respectfully submitted,



Donald R. Studebaker
Reg. No. 32,815

NIXON PEABODY LLP
8180 Greensboro Drive, Suite 800
McLean, Virginia 22102
(703) 790-9110

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2000年 6月29日

出 願 番 号

Application Number: 特願2000-196220

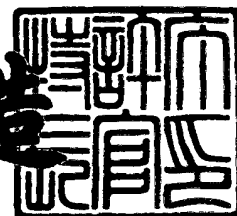
出 願 人

Applicant(s): マツダ株式会社

2001年 4月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3036060

【書類名】 特許願

【整理番号】 M20000393

【提出日】 平成12年 6月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 23/63

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 岡本 謙治

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 山田 啓司

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 三好 誠治

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 高見 明秀

【特許出願人】

【識別番号】 000003137

【氏名又は名称】 マツダ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115510

【弁理士】

【氏名又は名称】 手島 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 1 9 6 2 2 0

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003928

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気であるときに排気ガス中の NO_x を吸収する一方、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下することによって該吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収材と、貴金属と、を含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、上記所定温度域における酸素放出量が、他の温度域における酸素放出量よりも多くなる酸素吸蔵材を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 請求項 1 において、

上記酸素吸蔵材の酸素放出量が最大となる温度が、上記所定温度域にあることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、

上記酸素吸蔵材は、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか一において、

上記酸素吸蔵材は、担体に担持され且つ該担体 1 L 当たり 15～300 g 含まれていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 酸素濃度が相対的に高くなる第 1 期間と、酸素濃度が相対的に低くなる第 2 期間とを交互に繰り返す排気ガス中に配置され、 Ba 、 K 、 Sr 及び Mg の内の少なくとも 1 種の NO_x 吸収材と貴金属とを含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

エンジンの排気ガスを浄化するための触媒として、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気（リーン燃焼運転時）では排気ガス中の NO_x をBa等の NO_x 吸収材に吸収し、排気ガスの酸素濃度の低下（理論空燃比又はリッチ燃焼運転時）によって吸収していた NO_x を放出して貴金属上に移動させ、これを排気ガス中のHC、CO及び H_2 の還元ガスと反応させて N_2 に還元浄化すると共に、還元ガスをも酸化浄化する、いわゆるリーン NO_x 浄化触媒が知られている。

【0003】

そして、一般に、リーン NO_x 浄化触媒の構成成分として、酸化数に変化して酸素の貯蔵及び放出を行う酸素吸蔵材が含まれている。この酸素吸蔵材は、主として、排気ガスに大量に含まれるNOを NO_x 吸収材に吸収されやすい NO_2 に酸化するための酸素供給源の機能を果たすものである。

【0004】

かかる酸素吸蔵材として、特開平9-928号公報には、 CeO_2 及び CeO_2 と ZrO_2 との複合酸化物が開示されている。

【0005】

また、特開平9-313939号公報には、排気ガス浄化用のいわゆる三元触媒として、触媒成分としてのPdと、助触媒としての酸化セリウムと（Ce, Pr）複合酸化物とをハニカム担体に担持したものが開示されているが、かかる構成において、酸化セリウムと（Ce, Pr）複合酸化物とは、高温時におけるPdの触媒活性を高めるものである、と記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、リーン NO_x 浄化触媒における酸素吸蔵材を改良することにより、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気における NO_x 吸収材の NO_x 吸収性能、すなわち、リーン NO_x 浄化率を高めると共に、全体としての排気ガス浄化性能の向上を図ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気での NO_x 浄化率と、排

気ガスの酸素濃度が低下した時におけるHC浄化率とが比例関係を有することに着目してなされたものであって、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下したときに高い酸素放出性能を発揮する酸素吸蔵材を触媒成分に含ませ、HCの酸化（部分酸化）反応を促進するようにしたものである。

【 0 0 0 8 】

具体的には、本出願の発明は、

排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気であるときに排気ガス中のNO_xを吸収する一方、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下することによって該吸収したNO_xを放出するNO_x吸収材と、貴金属と、を含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、上記所定温度域における酸素放出量が、他の温度域における酸素放出量よりも多くなる酸素吸蔵材を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

上記の構成によれば、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下したときのHC浄化率が良好となると共に、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気におけるNO_x浄化率もが良好となり、全体として排気ガス浄化性能が極めて優れることとなる。この理由については明らかではないが、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下すると、NO_x吸収材のNO_xの放出作用が大きく発現すると共に、酸素吸蔵材の酸素放出性能が大きく作用するためであると考えられる。すなわち、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下すると、酸素吸蔵材は吸蔵していた酸素を活性化された活性酸素として活発に放出し、その活性酸素によってHCが部分酸化されて不安定な状態となって活性化されることとなり、そして、その部分酸化されたHCがNO_x吸収材から放出されたNO_xと酸化還元反応を起こす、という一連の反応が円滑に進行することによりHC浄化率が高められる一方、NO_x吸収材は、吸収されていたNO_xが消費されることによってNO_x吸収能を回復することとなるため、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気におけるNO_x浄化率（リーンNO_x浄化率）が高められ、その結果、全体としての排気ガス浄化性能の向上が図られるものであると推測される。

【 0 0 1 0 】

ここで、所定温度域とは、理論空燃比燃焼運転時又はリッチ燃焼運転時のように、排気ガスの酸素濃度が低下したとき（酸素濃度 2 % 以下、好ましくは 0 . 5 % 以下）に、 NO_x 吸収材が NO_x を放出する温度域を意味するものであり、ガソリンエンジンの場合、通常、3 0 0 ~ 5 0 0 °C の温度範囲が該当する。

【0 0 1 1】

そして、酸素放出量が最大となる温度が、その所定温度域にある酸素吸蔵材を用いるようにすれば、酸素吸蔵材の有する最大限の酸素放出能力を活用することができ、上記作用がより有効に営まれることとなる。

【0 0 1 2】

また、酸素吸蔵材として、3 0 0 ~ 5 0 0 °C の温度域において活発に酸素を放出する $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を用いれば、リーン NO_x 浄化率をより高めることができる。

【0 0 1 3】

さらに、酸素吸蔵材を担体に担持させ、その担体 1 L に対して 1 5 ~ 3 0 0 g 含めるようにすることによって、リーン NO_x 浄化率をより一層向上させることができる。すなわち、含有量が担体 1 L 当たり 1 5 g より少ない場合には、酸素吸蔵材からの十分な酸素放出量を得ることができない。一方、含有量が担体 1 L 当たり 3 0 0 g より多くするには触媒製造上の困難を伴うこととなる。

【0 0 1 4】

また、本発明のより具体的構成としては、排気ガスの酸素濃度が相対的に高く（4 % 以上）なる第 1 期間（1 ~ 5 分）と、排気ガスの酸素濃度が相対的に低く（2 % 以下）なる第 2 期間（1 ~ 1 0 秒）とを交互に繰り返す排気ガス中に配置され、Ba、K、Sr 及び Mg の内の少なくとも 1 種の NO_x 吸収材と貴金属とを含み、更に、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を含んだ排気ガス浄化用触媒を挙げることができる。

【0 0 1 5】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、所定温度域で酸素放出能力が所定度合以上となる酸素吸蔵材を含んでいるので、HC 浄化率を良好なものとする事が

できると共に、リーンNO_x浄化率をも良好なものとすることができ、全体として排気ガス浄化性能を極めて優れたものとすることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

(触媒の構成)

図1は本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒Cの構造を示す。触媒Cは、例えば耐熱性に優れた担体材料であるコーゼライトからなるモノリス状の担体1を備え、その担体1上には、担体1の表面に近い側にある内側触媒層2と、その上の担体1の表面から離れた外側にある外側触媒層3とが層状に形成されている。

【0017】

内側触媒層2は、第1貴金属成分(例えばPt、Rh)と、NO_x吸収材(例えばBa、K、Mg、Sr)と、第1貴金属及びNO_x吸収材が担持された第1母材と、この母材粉末を結合し担体1に保持するバインダとを備えている。ここで、第1母材は、アルミナと酸素吸蔵材としてのCe-Pr複合酸化物との混合物で形成されている。また、Ce-Pr複合酸化物は、担体1L当たり15～300g含まれている。

【0018】

外側触媒層3は、第2貴金属成分(例えばPt、Rh)と、NO_x吸収材(例えばBa、K、Mg、Sr)と、第2貴金属及びNO_x吸収材が担持された第2母材と、この第2母材粉末を結合し担体に保持するバインダとを備えている。ここで、第2母材は、ゼオライトで形成されている。

【0019】

なお、触媒層2、3の各々における不純物は1%以下である。

(触媒Cの製法)

触媒Cの基本的な製法は次の通りである。

【0020】

まず、第1母材(アルミナとCe-Pr複合酸化物との混合物)、バインダ及

び水を混合してスラリーを作成し、このスラリーをモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、内側コート層を形成する。このとき、第1母材は、内側コート層に含まれるCe-Pr複合酸化物が担体1L当たり15～300gとなるように調製する。

【0021】

次いで、第2母材（ゼオライト）に第2貴金属を乾固法等によって担持させることによって触媒粉を形成する。そして、その触媒粉、バインダ及び水を混合してスラリーを形成し、このスラリーを内側コート層を有するモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、この内側コート層の上に外側コート層を形成する。

【0022】

続いて、第1貴金属成分（Pt成分、Rh成分）の溶液と、NO_x吸収材を構成する成分（Ba成分、K成分、Sr成分、Mg成分）の各溶液との混合溶液を調製する。そして、その混合溶液を内側コート層と外側コート層とに同時に含浸させ、乾燥及び焼成を行なう。

【0023】

以上のようにして、内側コート層が内側触媒層に、外側コート層が外側触媒層にそれぞれ形成されることとなり、ダブルコートの触媒Cが製造される。

（触媒Cの使用形態）

触媒Cは、例えば図2に示すように、車両用のリーンバーンエンジン4の排気ガスを排出するための排気通路5に配設される。その配設部位はエンジン搭載時のエンジン下方部に相当する。なお、排気マニホールド直ぐ下流部位でもよい。そして、触媒C6は、リーン燃焼運転時には排気ガスに含まれるNO_xをNO_x吸収材（Ba、K、Sr、Mg）に吸収し、次に理論空燃比燃焼運転時またはリッチ燃焼運転時（ $\lambda \leq 1$ ）にはNO_x吸収材から放出されたNO_xとHC、CO及びH₂とを反応させ、三元触媒と同様に排気ガスを浄化するものである。すなわち、触媒CはリーンNO_x浄化作用を有するものであり、そのリーン燃焼運転時における排気ガスの酸素濃度は例えば4～5%から20%であり、空燃比はA/F=16～22あるいはA/F=18～50である。一方、リッチ燃焼運転時

における排気ガスの酸素濃度は 0.5 % 以下である。

【 0 0 2 4 】

また、触媒 C はリーン NO_x 浄化作用を有するが、リーン燃焼運転が長時間続くと触媒 C の NO_x 吸収量が飽和状態となって NO_x 浄化性能の低下を招くこととなるため、NO_x の放出を促すエンジン制御（NO_x 放出制御）がなされている。すなわち、最後にその NO_x 放出制御を行なったからの走行距離とその間に消費した燃料の総量とに基づいて触媒 C における NO_x 吸収量を推定し、その推定した NO_x 吸収量が予め設定した所定値以上になったかどうか、即ち、NO_x の吸収過剰状態か否か判定する。そして、NO_x 吸収量がその所定値以上である場合には、エンジンに供給する燃料を増量することによりリッチ燃焼運転（排気ガスの酸素濃度 2 % 以下）を 1 ～ 10 秒行い、この間に NO_x 吸収材に吸収していた NO_x を放出させて浄化し、次いで、リーン燃焼運転（排気ガスの酸素濃度 4 % 以上）を 1 ～ 5 分行い、この間に NO_x 吸収材に NO_x を吸収させ、続いて再びリッチ燃焼運転を行う、というサイクルを所定回数繰り返すようになっている。

（作用効果）

以上説明した触媒 C によれば、内側触媒層に酸素吸蔵材として Ce - Pr 複合酸化物が含まれているので、理論空燃比又はリッチ燃焼運転時における HC 浄化率が良好となると共に、リーン燃焼運転時における NO_x 浄化率もが良好となり、全体として排気ガス浄化性能が極めて優れることとなる。これは、一般に理論空燃比又はリッチ燃焼運転時、つまり、排気ガスの酸素濃度が低下して NO_x 吸収材からの NO_x の放出作用が大きくなる 300 ～ 500℃ の温度域において、Ce - Pr 複合酸化物が活発に活性酸素を放出するためであると考えられる。すなわち、300 ～ 500℃ の温度域で排気ガスの酸素濃度が低下すると、酸素吸蔵材である Ce - Pr 複合酸化物は吸蔵していた酸素を活性化された活性酸素として活発に放出し、その活性酸素によって HC が部分酸化されて不安定な状態となって活性化されることとなり、そして、その部分酸化された HC が NO_x 吸収材（Ba 等）から放出された NO_x と酸化還元反応を起こす、という一連の反応が円滑に進行することにより HC 浄化率が高められる一方、NO_x 吸収材は、

吸収されていた NO_x が消費されることによって NO_x 吸収能を回復することとなるため、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気における NO_x 浄化率（リーン NO_x 浄化率）が高められ、その結果、全体としての排気ガス浄化性能の向上が図られるものであると推測される。

【0025】

また、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物は、担体1Lに対して15～300g含まれているので、上記作用が有効に営まれ、十分なリーン NO_x 浄化性能を得ることができる。

（その他の実施形態）

上記実施形態では、触媒Cを内側触媒層と外側触媒層とを有するダブルコートのものでしたが、担体上に単一の触媒層が形成されたシングルコートのものであってもよい。かかるシングルコート触媒は、母材（アルミナと $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物との混合物）、バインダ及び水を混合してスラリーを作成し、このスラリーをモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによってコート層を形成し、続いて、貴金属成分の溶液と、 NO_x 吸収材を構成する成分の各溶液との混合溶液を調製し、その混合溶液をコート層に含浸させ、乾燥及び焼成を行なうことにより製造できる。

【0026】

上記実施形態では、ガソリンエンジンを想定したが、触媒Cはディーゼルエンジンにも適用可能である。そして、その場合、 NO_x 吸収材の NO_x 吸収量が所定値以上であると判定された場合には、圧縮行程上死点付近で主燃料噴射を行うと共に、膨張行程又は排気行程において後燃料噴射を行い、排気ガス中のHC量を増やすことにより、 NO_x 吸収材からの NO_x の放出を促す、という NO_x 放出制御を行うようにすればよい。

【0027】

【実施例】

（試験評価1）

<評価触媒の調製>

Pt等の貴金属と、Ba等の NO_x 吸収材と、 CeO_2 又は $\text{Ce}-\text{Zr}$ 複合酸

化物等の酸素吸蔵材とを組合せて6種の異なるリーンNO_x浄化用触媒を調製した。

＜試験評価方法＞

ーリーンNO_x浄化率の測定ー

各触媒について、900℃で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【0028】

そして、各触媒を固定床流通式反応評価装置に取り付け、空燃比リーンの模擬排気ガス（ガス組成A）を60秒間流し、次にガス組成を切り換えて空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成B）を60秒間流す、というサイクルを5回繰り返した後、ガス組成を空燃比リーン（ガス組成A）に切り換え、この切り換え時点から60秒間のNO_x浄化率（リーンNO_x浄化率）を測定した。触媒温度及び模擬排気ガス温度は350℃、そのガス組成は表1に示す通りであり、また、空間速度SVは25000h⁻¹とした。

【0029】

【表1】

	ガス組成A	ガス組成B
	リーン (A/F=22)	リッチ (A/F=14.5)
H C (C ₃ H ₆)	1333ppm	1333ppm
N O	260ppm	260ppm
C O	0.16%	0.16%
C O ₂	9.75%	9.75%
H ₂	650ppm	650ppm
O ₂	7 %	0.5 %
N ₂	残	残

【0030】

ーリッチHC浄化率の測定ー

各触媒について、900℃で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【0031】

そして、各触媒を固定床流通式反応評価装置に取り付け、空燃比リーンの模擬排気ガス（ガス組成A）を60秒間流し、次にガス組成を切り換えて空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成B）を60秒間流す、というサイクルを5回繰り返した。この5回目のサイクルの空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成B）の60秒間のHC浄化率（リッチHC浄化率）を測定した。触媒温度、模擬排気ガス温度及び空間速度の各条件はリーンNO_x浄化率の測定方法の場合と同一とした。また、ガス組成についても表1に示す通りとした。

<試験評価結果>

各触媒のリーンNO_x浄化率及びリッチHC浄化率の結果を、前者を横軸にとり、後者を縦軸にとったグラフ図にプロットし、それを図3に示す。

【0032】

同図によれば、リーンNO_x浄化率とリッチHC浄化率とは比例関係にあることが伺われる。すなわち、これは、リッチHC浄化率を高めることにより、リーンNO_x浄化率の向上を図ることができることを示唆するものである。

（試験評価2）

<評価触媒の調整>

－例1－

以下の方法により例1に係る触媒を調整した。

【0033】

内側コート層の形成

γ-アルミナと複合酸化物としてのCe-Zr複合酸化物（質量組成比はCeO₂:ZrO₂=74:26）とアルミナバインダとを、γ-アルミナ担持量（担持量は後述するモノリス担体に担持させたときの担体1L当たりの乾燥重量のこと。以下、同じ。）が150g/L、複合酸化物担持量が150g/L及びアルミナバインダ担持量が30g/Lとなるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにコージェライ

ト製モノリス担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法により、担体にスラリーをウォッシュコートした。次いで、これを150℃の温度で1時間乾燥し、540℃の温度で2時間焼成することによって内側コート層を形成した。なお、この乾燥条件及び焼成条件は以下の説明における「乾燥」及び「焼成」も同じである。

【0034】

外側コート層の形成

ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸ロジウムの水溶液とを、Pt担持量が0.5g/Lとなり、Rh担持量が0.006g/Lとなるように秤量して混合し、これをMFI型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$)と合わせて、スプレードライ法による噴霧乾固を行ない、さらに乾燥及び焼成を施すことによって触媒粉を形成した。この触媒粉におけるPt及びRhを合わせた量は、質量百分率で約2.5%であった。

【0035】

次いで、このPt-Rh/MFI触媒粉とアルミナバイндаとを、触媒粉担持量が20g/Lとなり、バイнда担持量が4g/Lとなるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーを内側コート層が形成されている担体にウォッシュコートし、これを乾燥及び焼成することによって外側コート層を形成した。

【0036】

含浸工程

ジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液と、酢酸ロジウム水溶液と、酢酸バリウム水溶液と、酢酸カリウム水溶液と、酢酸ストロンチウム水溶液と、酢酸マグネシウム水溶液とを、Pt担持量が3g/L、Rh担持量が0.1g/L、Ba担持量が30g/L、K担持量が6g/L、Sr担持量が10g/L及びMg担持量が10g/Lとなるように秤量し混合してなる混合溶液を調製した。

【0037】

次いで、この混合溶液を担体の内側及び外側コート層に含浸させ、これを乾燥及び焼成した。

【 0 0 3 8 】

得られた触媒の不純物量は 1 % 未満であった。この点は以下に述べる他の例の触媒も同じであった。

【 0 0 3 9 】

－例 2－

内側コート層に複合酸化物として、 $Ce-Zr-Sr$ 複合酸化物（質量組成比は $CeO_2 : ZrO_2 : SrO = 73.3 : 25.7 : 1$ ）を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 2 に係る触媒を調製した。

【 0 0 4 0 】

－例 3－

内側コート層に複合酸化物として、 $Ce-Pr$ 複合酸化物（質量組成比は $CeO_2 : Pr_6O_{11} = 90 : 10$ ）を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 3 に係る触媒を調製した。

【 0 0 4 1 】

－例 4－

内側コート層に複合酸化物として、例 2 で用いた $Ce-Zr-Sr$ 複合酸化物と、例 3 で用いた $Ce-Pr$ 複合酸化物とを、質量比 $Ce-Zr-Sr : Ce-Pr = 1 : 5$ で混合したものを用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 4 に係る触媒を調製した。

<試験評価方法>

－酸素放出性能－

例 1 ～ 4 の触媒におけるそれぞれの複合酸化物（酸素吸蔵材）について、900℃で 24 時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【 0 0 4 2 】

そして、各複合酸化物を CO と He との混合ガス中で昇温してゆき、各温度における CO_2 量を計測した。 CO_2 量の増加分は複合酸化物から放出された酸素に起因するものであり、これを複合酸化物の酸素放出性能として指標化することができる。

【 0 0 4 3 】

ーリーノ NO_x 浄化率及びリッチHC浄化率ー

例1～4の各触媒について、試験評価1と同一の方法によりリーノ NO_x 浄化率及びリッチHC浄化率を測定した。

【0044】

ー熱処理前後における触媒の比表面積ー

例1～4の触媒におけるそれぞれの複合酸化物（酸素吸蔵材）について、フレッシュのもの及び900℃で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なったもののそれぞれについて比表面積を測定した。

<試験評価結果>

各複合酸化物についての温度と CO_2 量との関係を図4に、各触媒についてのリーノ NO_x 浄化率及びリッチHC浄化率を図5に、各複合酸化物についてのフレッシュ及び熱処理後の比表面積を図6にそれぞれ示す。

【0045】

図4によれば、Ce-Zr複合酸化物（例1）は、350～550℃の広い範囲で CO_2 量（酸素放出量）の高い領域を有しており、520～530℃に最大値を有している。Ce-Zr-Sr複合酸化物（例2）は、400～700℃の広い範囲で CO_2 量の高い領域を有しており、480～490℃及び約600℃の2箇所に極大値を有している。Ce-Pr複合酸化物（例3）は、350～450℃の範囲で CO_2 量の高い領域を有しており、約400℃に最大値があり、その値は他のいずれの最大値又は極大値よりも高い。Ce-Zr-Sr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物との混合物（例4）は、350～450℃の範囲で CO_2 量の高い領域を有しており、410～420℃に最大値を有している。これより、酸素放出性能について、Pr成分を有しないもの（例1、2）と、Pr成分を有するもの（例3、4）との2つに類別することができ、前者は相対的に高温域（450～600℃）での酸素放出性に優れ、後者は相対的に低温域（350～450℃）における酸素放出性に優れることが分かる。従って、排気ガスの通常の温度域において、酸素放出性能は例3及び4が優れるといえる。

【0046】

図5によれば、例1、例2、例4、例3の順にリーノ NO_x 浄化率が高く、リ

ッチHC浄化率もほぼ同傾向を示しており、これは、リーンNO_x浄化率とリッチHC浄化率とが比例関係にある、という試験評価1の結果を裏付けるものである。また、例3及び4が例1及び2よりも高いリーンNO_x浄化率及びリッチHC浄化率を示しており、これは図4に示す酸素放出性能と関係を有することが伺われる。さらに、例2と例4とを比較すると、複合酸化物としてCe-Pr複合酸化物を有する例4の方がリーンNO_x浄化率及びリッチHC浄化率が高く、複合酸化物の一部としてCe-Pr複合酸化物を用いてもその特性が発揮されることが分かる。

【0047】

図6によれば、フレッシュのものでは、Ce-Zr複合酸化物（例1）が他のもの（例2～4）に比べて2倍以上の比表面積を有している。また、Ce-Zr-Sr複合酸化物（例2）、Ce-Pr複合酸化物（例3）及びCe-Zr-Sr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物との混合物（例4）はほぼ同等の比表面積を有している。熱処理後のものでは、Ce-Zr複合酸化物（例1）がフレッシュのものに比べて大きく低下しているものの最も高い比表面積を有している。また、Ce-Zr-Sr複合酸化物（例2）、Ce-Zr-Sr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物との混合物（例4）、Ce-Pr複合酸化物（例3）の順に比表面積が小さくなっている。これより、例3が熱処理された後においても高いリーンNO_x浄化率を呈する理由が、比表面積の大きさ、すなわち、ここでは酸素吸蔵材としての複合酸化物の耐熱性の良否に関与するものでないことということが分かる。

【0048】

以上の結果を基にして考察してみると、空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成B）が流れているときには、酸素吸蔵材である複合酸化物に吸蔵されていた酸素が活性化された活性酸素として放出され、その活性酸素によってHCが部分酸化されて不安定な状態となって活性化されることとなり、そして、その部分酸化されたHCがNO_x吸収材から放出されるNO_xと酸化還元反応を起こし、NO_x吸収材に吸収されていたNO_xが消費されてNO_x吸収材の再生が図られ、空燃比リーンの模擬排気ガス（ガス組成A）が流れるようになるとNO_x吸収材

が新たに NO_x を吸収して浄化する、というメカニズムが考えられる。そして、例 1 と例 3 とを比較して考えてみると、図 5 に示すように、触媒温度 350°C においては、例 1 よりも例 3 の方が複合酸化物（酸素吸蔵材）の活性酸素の放出性能が高く、図 7（a）及び（b）に矢印の太さで示すように、例 3 の方が上記メカニズムに基づく NO_x の還元浄化が活発であり、 NO_x 吸収材（Ba）の NO_x 吸収能力の再生が優れるため、リーン NO_x 浄化率も例 1 より例 3 の方が高い結果になっているものと推測される。尚、図 7 中の BaCO_3 は、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ から NO_2 が放出され、それが CO_2 に置換されて形成されたもので、 $-\text{HC}$ は部分酸化された HC である。

（試験評価 3）

<評価触媒の調整>

－例 5－

以下の方法により例 5 に係る触媒を調整した。

【0049】

内側コート層の形成

γ -アルミナと複合酸化物としての $\text{Ce}-\text{Zr}$ 複合酸化物（質量組成比は $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 74 : 26$ ）とアルミナバイндаとを、 γ -アルミナ担持量（担持量は後述するハニカム担体に担持させたときの担体 1 L 当たりの乾燥重量のこと。以下、同じ。）が 150 g/L 、複合酸化物担持量が 150 g/L 及びアルミナバイнда担持量が 30 g/L となるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにコーゼライト製モノリス担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法により、担体にスラリーをウォッシュコートした。次いで、これを 150°C の温度で 1 時間乾燥し、 540°C の温度で 2 時間焼成することによって内側コート層を形成した。なお、この乾燥条件及び焼成条件は以下の説明における「乾燥」及び「焼成」も同じである。

【0050】

外側コート層の形成

ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸ロジウムの水溶液とを、Pt 担持量が 0

． 5 g / L となり、R h 担持量が 0 . 0 0 6 g / L となるように秤量して混合し、これを M F I 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) と合わせて、スプレードライ法による噴霧乾固を行ない、さらに乾燥及び焼成を施すことによって触媒粉を形成した。この触媒粉における P t 及び R h を合わせた量は、質量百分率で約 2 . 5 % であった。

【 0 0 5 1 】

次いで、この P t - R h / M F I 触媒粉とアルミナバイндаとを、触媒粉担持量が 2 0 g / L となり、バイнда担持量が 4 g / L となるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーを内側コート層が形成されている担体にウォッシュコートし、これを乾燥及び焼成することによって外側コート層を形成した。

【 0 0 5 2 】

含浸工程

ジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液と、酢酸ロジウム水溶液と、酢酸バリウム水溶液とを、P t 担持量が 6 g / L、R h 担持量が 0 . 1 g / L 及び B a 担持量が 3 0 g / L となるように秤量し混合してなる混合溶液を調製した。

【 0 0 5 3 】

次いで、この混合溶液を担体の内側及び外側コート層に含浸させ、これを乾燥及び焼成した。

【 0 0 5 4 】

得られた触媒の不純物量は 1 % 未満であった。この点は以下に述べる他の例の触媒も同じであった。

【 0 0 5 5 】

－例 6－

内側コート層に複合酸化物として、例 5 で用いた C e - Z r 複合酸化物と C e - P r 複合酸化物（質量組成比は $\text{CeO}_2 : \text{Pr}_6\text{O}_{11} = 90 : 10$ ）とを、質量比 C e - Z r : C e - P r = 1 4 2 . 5 : 7 . 5 の割合で混合したものをを用いた他は例 5 と同じ条件・方法によって例 6 に係る触媒を調製した。

【 0 0 5 6 】

- 例 7 -

内側コート層に複合酸化物として、Ce-Zr 複合酸化物と Ce-Pr 複合酸化物とを、質量比 $\text{Ce-Zr} : \text{Ce-Pr} = 135 : 15$ の割合で混合したものを用いた他は例 6 と同じ条件・方法によって例 7 に係る触媒を調製した。

【 0 0 5 7 】

- 例 8 -

内側コート層に複合酸化物として、Ce-Zr 複合酸化物と Ce-Pr 複合酸化物とを、質量比 $\text{Ce-Zr} : \text{Ce-Pr} = 120 : 30$ の割合で混合したものを用いた他は例 6 と同じ条件・方法によって例 8 に係る触媒を調製した。

【 0 0 5 8 】

- 例 9 -

内側コート層に複合酸化物として、Ce-Zr 複合酸化物と Ce-Pr 複合酸化物とを、質量比 $\text{Ce-Zr} : \text{Ce-Pr} = 97.5 : 52.5$ の割合で混合したものを用いた他は例 6 と同じ条件・方法によって例 9 に係る触媒を調製した。

【 0 0 5 9 】

- 例 1 0 -

内側コート層に複合酸化物として、Ce-Zr 複合酸化物と Ce-Pr 複合酸化物とを、質量比 $\text{Ce-Zr} : \text{Ce-Pr} = 75 : 75$ の割合で混合したものを用いた他は例 6 と同じ条件・方法によって例 1 0 に係る触媒を調製した。

【 0 0 6 0 】

- 例 1 1 -

内側コート層に複合酸化物として、Ce-Pr 複合酸化物（質量組成比は $\text{CeO}_2 : \text{Pr}_6\text{O}_{11} = 90 : 10$ ）を用いた他は例 5 と同じ条件・方法によって例 1 1 に係る触媒を調製した。

< 試験評価方法 >

例 5 ～ 1 1 の各触媒について、試験評価 1 と同一の方法によりリーン NO_x 浄化率を測定した。但し、本試験評価 3 では、リーンへの切り換え時点から 1 3 0 秒間のリーン NO_x 浄化率についても測定した。

< 試験評価結果 >

各例の触媒について、リーン切り換え後 6 0 秒間のリーン NO_x 浄化率を図 8 に、リーン切り換え後 1 3 0 秒間のリーン NO_x 浄化率を図 9 にそれぞれ示す。

【 0 0 6 1 】

図 8 及び 9 によれば、複合酸化物を $\text{Ce}-\text{Zr}$ 複合酸化物のみで構成した例 5 に比べて、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を混合した例 6 ~ 1 0 及び $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物のみで構成した例 1 1 の方がリーン NO_x 浄化率が高くなっている。これは、複合酸化物の一部として $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を用いてもリーン NO_x 浄化率の向上を図ることができる、という試験評価 2 における例 2 と例 4 との結果を裏付けるものである。

【 0 0 6 2 】

また、図 8 によれば、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を担体 1 L 当たり 1 5 g 以上含むようにした例 7 ~ 1 1 では、8 5 % 以上の高いリーン NO_x 浄化率を示している。図 9 によれば、リーン NO_x 浄化率は、図 8 と比較すると全般的に低下しているものの、例 5 及び 6 に比べて例 7 ~ 1 1 の方が高くなっている。従って、より高いリーン NO_x 浄化率を得るためには、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物を担体 1 L 当たり 1 5 g 以上含むようにすればよいということが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態に係る触媒 C の層構造を示す断面図である。

【図 2】

本発明の実施形態に係る触媒 C が用いられるエンジンの排気ガス浄化装置を示すブロック図である。

【図 3】

試験評価 1 におけるリーン NO_x 浄化率とリッチ HC 浄化率との関係を示すグラフ図である。

【図 4】

試験評価 2 における各複合酸化物の温度と CO_2 量との関係を示すグラフ図である。

【図 5】

試験評価 2 における例 1 ～ 4 に係る触媒のリーン NO_x 浄化率及びリッチ HC 浄化率を示すグラフ図である。

【図 6】

試験評価 2 における各複合酸化物のフレッシュのもの及び熱処理後のものの比表面積を示すグラフ図である。

【図 7】

空燃比リッチの模擬排気ガスが流れている状態における触媒表面での酸化還元反応の状態を示す説明図である。

【図 8】

試験評価 3 における例 5 ～ 1 1 に係る触媒のリーンに切り換え後 6 0 秒間のリーン NO_x 浄化率を示すグラフ図である。

【図 9】

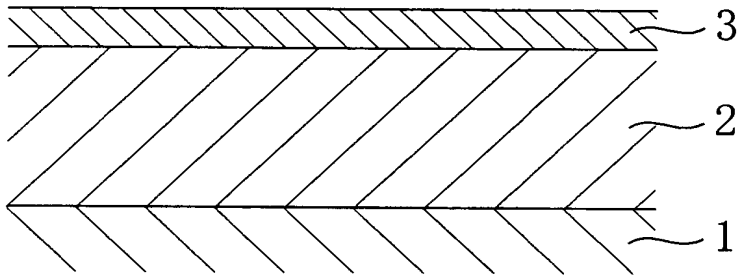
試験評価 3 における例 5 ～ 1 1 に係る触媒のリーンに切り換え後 1 3 0 秒間のリーン NO_x 浄化率を示すグラフ図である。

【符号の説明】

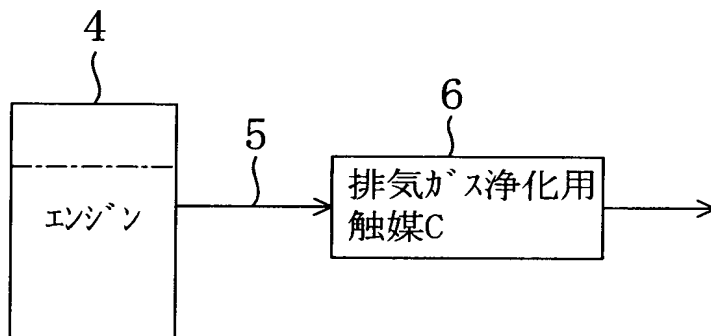
- 1 担体
- 2 内側触媒層
- 3 外側触媒層
- 4 エンジン
- 5 排気通路
- 6 触媒 C

【書類名】 図面

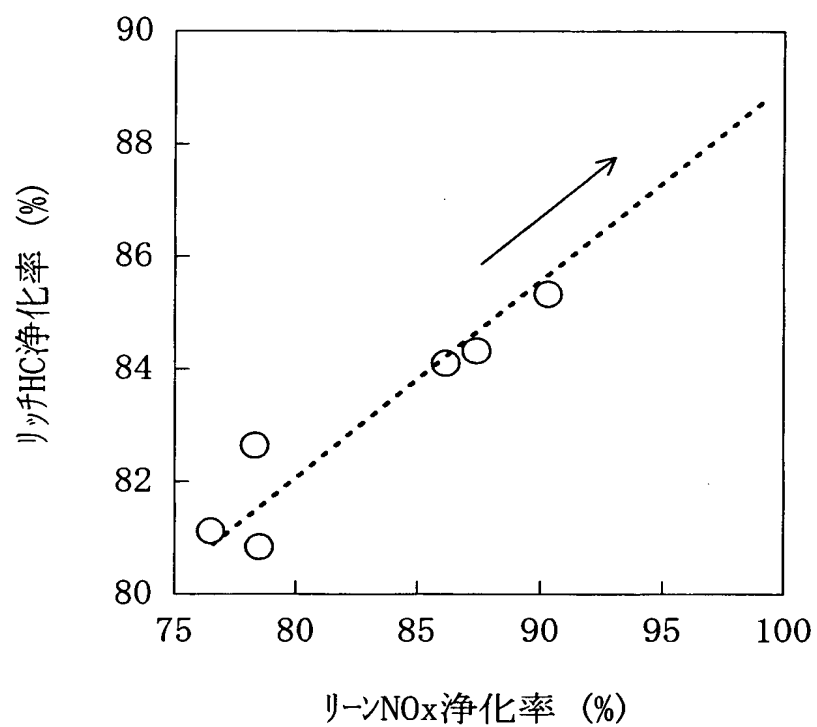
【図 1】



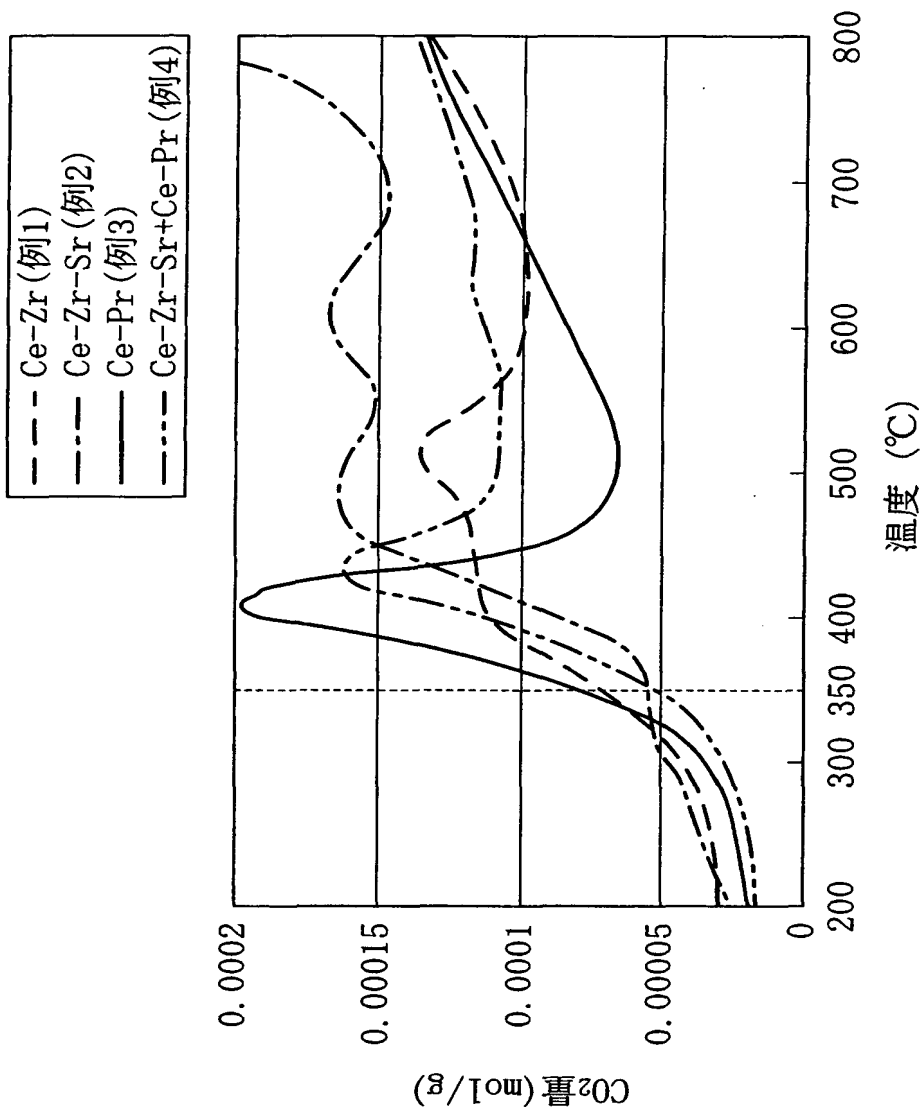
【図 2】



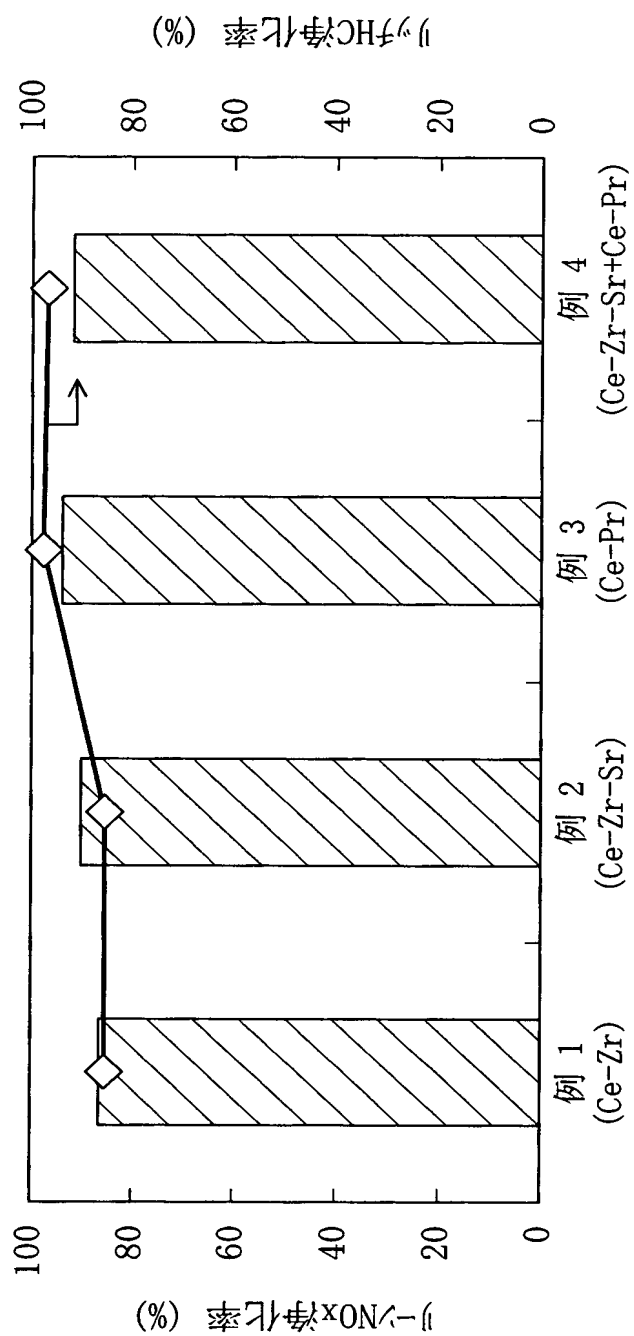
【図 3】



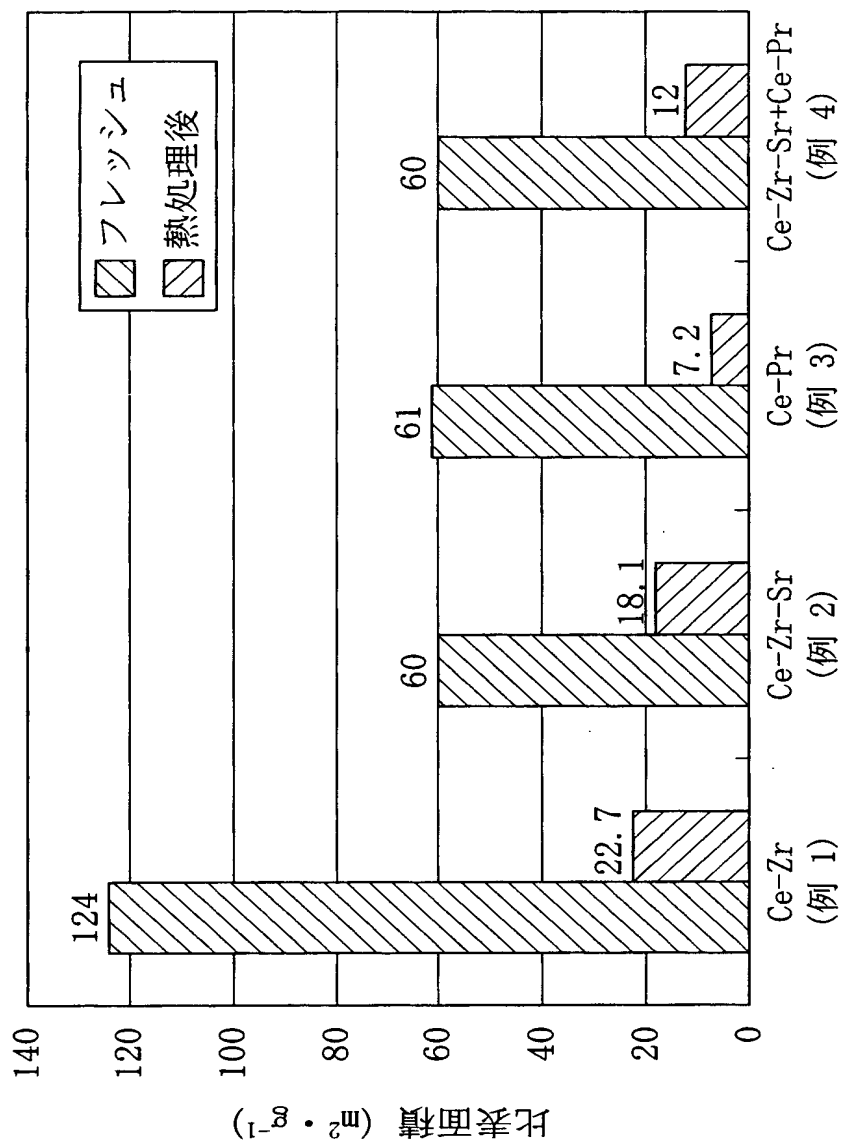
【図 4】



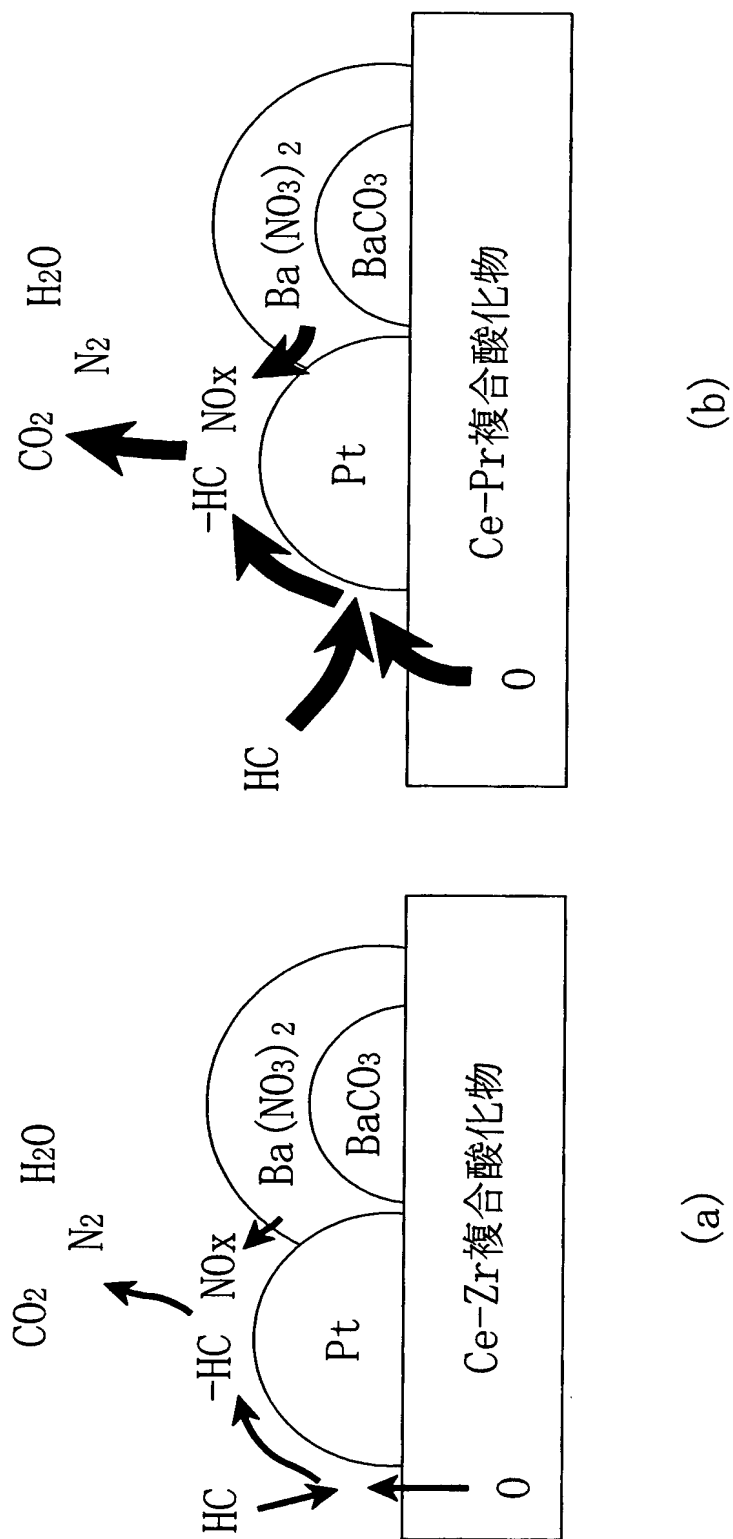
【図 5】



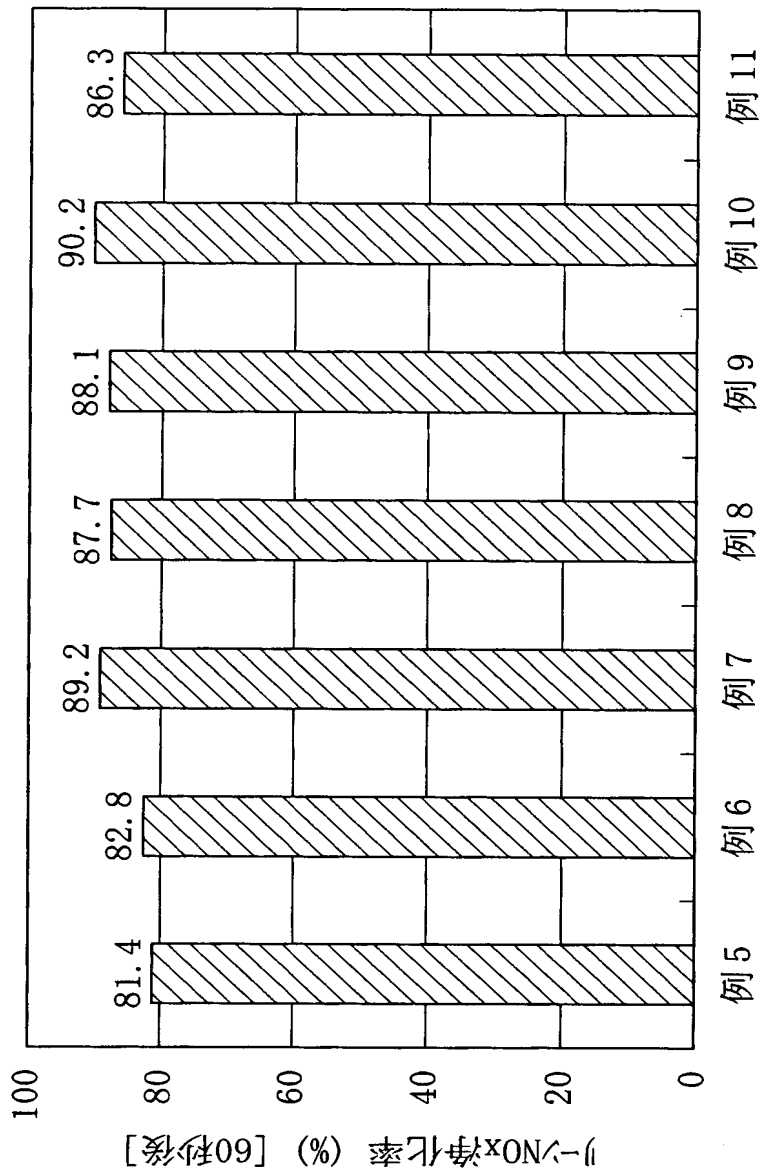
【図 6】



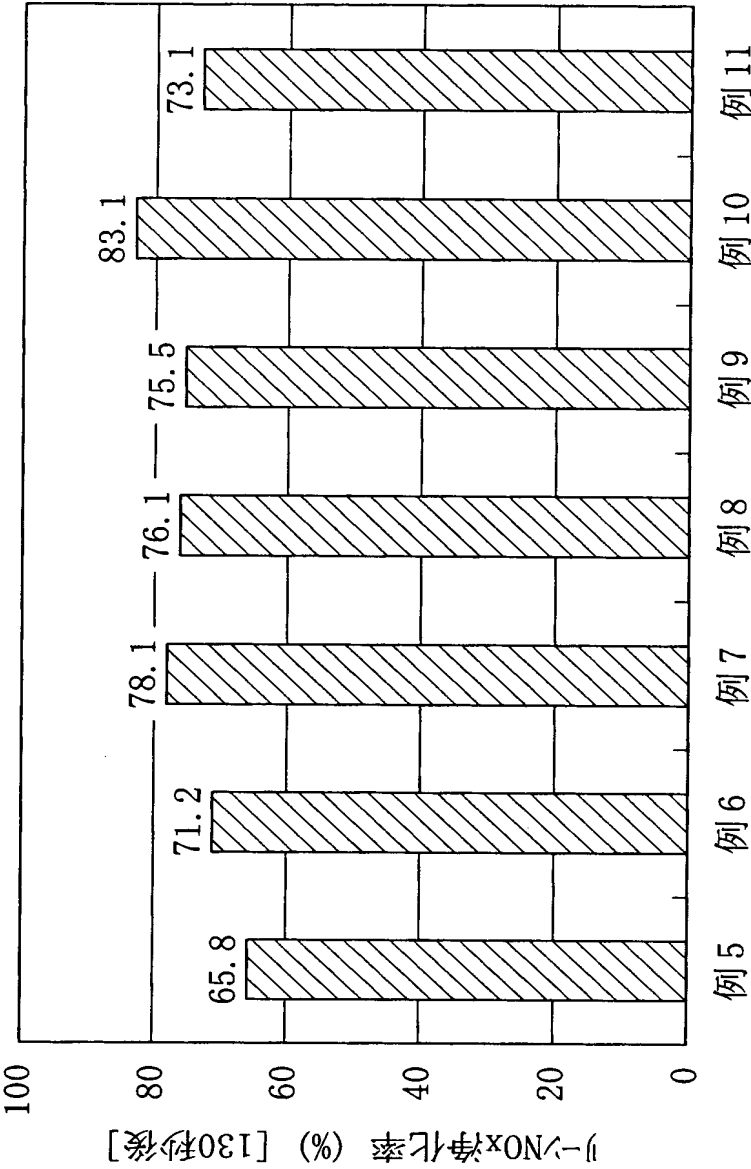
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リーンNO_x浄化触媒における酸素吸蔵材を改良することにより、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気でのNO_x吸収材のNO_x吸収性能、すなわち、リーンNO_x浄化率を高める。

【解決手段】 排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気であるときに排気ガス中のNO_xを吸収する一方、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下することによって吸収したNO_xを放出するNO_x吸収材と、貴金属と、を含む排気ガス浄化用触媒において、更に、その所定温度域における酸素放出量が、他の温度域よりも高くなる酸素吸蔵材を含むものとする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003137]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 広島県安芸郡府中町新地3番1号
氏 名 マツダ株式会社